

Ю.К. ПИРСКИЙ, канд. техн. наук,

В.С. КУБЛАНОВСКИЙ, докт. хим. наук, ИОНХ НАН Украины, г. Киев

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d МЕТАЛЛОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Аналізуються результати робіт, що стосуються синтезу та дослідженню електрокаталізаторів відновлення кисню одержаних на основі кисневмісних комплексів 3d-металів. Координаційні сполуки перехідних 3d-металів, які мають координацію центрального атома з лігандом через кисень, утворюють каталітично активні наноструктури на вуглецевому носії у вигляді оксидів при температурі 500-700°C. Встановлено, що присутність сірки або атомів хрому у складі каталізаторів погіршує їх електрокаталітичні властивості в реакції відновлення кисню.

Results of works concerning synthesis and investigation of electrocatalysts for oxygen reduction obtained on the basis of simple or containing oxygen complexes of 3d-metals are analyzed. Coordination compounds of transition 3d-metals having coordination of the central atom to ligand through oxygen form catalytic active nanostructure on the carbon as oxide compounds nonstoichiometric structure at temperature of 500-700°C. It is shown that the presence of sulfur or chromium atoms in the catalysts worsen their electrocatalytic properties in the oxygen reduction reaction.

Кислородсодержащие комплексы 3d металлов представляют значительный интерес для получения новых высокоэффективных электрокаталлизаторов восстановления кислорода для различных химических источников тока, топливных элементов и сенсоров [1 – 3]. Пиролизом кислородсодержащих комплексов на углеродном носителе возможно образование каталитически активных центров в виде металлов, оксидов, шпинелей или перовскитов. Известно, что одними из лучших катализаторов являются оксиды 3d металлов со структурой шпинели [4].

В данной работе нами рассмотрены и обобщены данные по получению электрокаталлизаторов восстановления кислорода на основе кислородсодержащих гетерополиядерных комплексов с аминоэтилатами, оксалатами, аминоацетатами, ацетатами и другими лигандами. В гетерополиядерных металлоорганических комплексах присутствуют несколько атомов металлов связанных с лигандом через атомы кислорода или азота. Такое расположение способствует тому, что при модификации углеродных носителей можно создать в катализаторах электроактивные в реакции восстановления кислорода нано-

структуры d-металлов, связанные с углеродной поверхностью через атомы азота или кислорода.

Деструкция таких кислородсодержащих комплексов на углеродной матрице в инертной атмосфере протекает с разложением лигандов. Есть основания предполагать, что образующиеся, в результате термолиза, кислородсодержащие наноструктурные фрагменты в определенном интервале температур закрепляются на углеродной поверхности в виде оксидов стехиометрически отвечающих шпинели или двойных оксидов нестехиометрического состава в зависимости от соотношения металлов в комплексе.

В качестве исходных соединений использовали следующие гетерополиядерные комплексы:

I – аминоэтилатные комплексы ряда 3d-металлов $[\text{Co}(2\text{Tetm})]\cdot\text{MCl}_2$, $[\text{Co}(2\text{Tetm})]_m\cdot n\cdot\text{NiCl}_2$, $[\text{Co}(2\text{Detm})]_m\cdot n\cdot\text{NiCl}_2$, $[\text{Co}(3\text{Etm})]_m\cdot n\cdot\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (где $\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+} ; $m=1,2$ а $n=1,2$, Detm – диэтаноламин, Tetm – триэтаноламин Etm – моноэтаноламин) [3, 5 – 8];

II – разнолигандные аминные $[\text{Co}(\text{III})(\text{En})(\text{Detm})\text{OH}]_2\cdot\text{M}(\text{NO}_3)_2$ комплексы, где En – этилендиамин, где $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} ; $[\text{Cr}(\text{III})(\text{Etm})_3]_2\cdot\text{M}(\text{NO}_3)_2$, где $\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} [9];

III – аминоацетатные, гомобиядерные комплексы с гексаметилендиаминтетраацетатом (Gmdta) и Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} при соотношении металл : $\text{Gmdta}=2:1$ и гетерополиядерные комплексы Co и Ni с Gmdta при соотношении $\text{Co}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Gmdta}=1 : 1 : 1$, $1 : 2 : 2$ или $2 : 1 : 2$ [10];

IV – оксалатные Cu-Mn и Co-Mn комплексы с аминными лигандами $[\text{Cu}(\text{En})_2][\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CoL}][\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где L – трис-(1,2-этандиамин,N-метилен-)-амин [11];

V – гетерометаллические аминные $[\text{Cu}(\text{En})_2\text{Zn}(\text{NCS})_4]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}(\text{En})_2\text{ZnCl}_4]\cdot\text{Dmf}$ и $[\text{Cu}(\text{En})_2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$, где Dmf – диметилформамид [12];

VI – гетерометаллические аминные $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2][\text{Zn}(\text{Dmf})\text{Cl}_3]$ и $[\text{M}(\text{L})][\text{ZnCl}_4]$ и (где $\text{M} = \text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$; $\text{L} = 4,6,6$ -триметил-1,9-диамино-3,7-диаза-нона-3-ен) [13].

Электрокатализаторы получали следующим образом. Комплексы в расчете на 10 % содержание металла к углю АГ-3 или СИТ-1 дисперсностью менее 50 мкм, удельной поверхностью 850 м²/г, адсорбировали на его поверхность из диметилформамидных (I, V, IV, VI) водноспиртовых (II) или водных (III) растворах. После этого их сушили при комнатной температуре на возду-

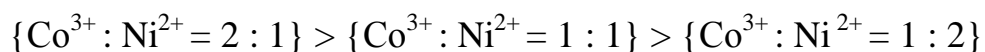
хе в течение суток. Затем навеску угля 200 мг с адсорбированным комплексом помещали в трубчатую кварцевую печь специальной конструкции, через которую пропускали аргон, постепенно нагревали до температур соответственно 200, 400, 600 и 800 °С, при которых выдерживали в течение одного часа, затем температуру снижали до комнатной.

С помощью снятия потенциостатических кривых изучена кинетика и электрокаталитические свойства катализаторов на “плавающем” газодиффузионном электроде [14] в 1М КОН и атмосфере кислорода, при температуре 20 °С, в трех электродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами на потенциостате ПИ-50-1.1 с шагом 10 мВ. Изменение тока регистрировали миллиамперметром М-2020.

“Плавающий” газодиффузионный электрод изготавливали в виде таблетки диаметром 10 мм, удельной плотностью 0.95 г/см³ и толщиной 2 мм из гидрофобизированной 30 % политетрафторэтиленом ацетиленовой сажи массой 300 мг, спрессованной при давлении 50 – 70 кгс/см² вместе с никелевым проволочным токоотводом. На поверхность электрода наносили слой исследуемого электрокатализатора с размером частиц менее 20 мкм в количестве ~1 мг/см² и подпрессовывали давлением 50 – 60 кгс/см². Такое количество электрокатализатора обеспечивало кинетический режим проведения реакции.

Для изучения структуры активных центров и состава получаемых катализаторов использовали следующие методы исследования: дифференциальный термический анализ, элементный анализ, метод термодесорбции с масс-спектроскопическим анализом десорбирующих частиц, локальный элементный EDX-анализ, ИК – спектрометрия.

Для комплексов I, полученных при 600 °С, на основании электрохимических измерений и результатов термического анализа предполагается, что активным центром электрокатализаторов восстановления кислорода являются шпинели или оксиды нестехиометрического состава, а оптимальное соотношение $\text{Co}^{3+} : \text{Ni}^{2+}$ для получения активных катализаторов в реакции восстановления кислорода составляет 2 : 1. Каталитическую активность в реакции восстановления кислорода в катализаторах на основе аминоэтилатных комплексов с различным соотношением кобальта и никеля можно расположить в ряду:



Увеличение содержания кобальта в катализаторе на основе моно-, ди- и триэтаноламиновых гетерополиядерных комплексов с различным соотношением Co^{3+} и Ni^{2+} улучшает их электрокаталитические свойства в реакции восстановления кислорода, а увеличение содержания никеля ухудшает. Изучение активности электрокатализатора от d-металла показало, что и хром тоже ухудшает его каталитические свойства в реакции восстановления кислорода.

Катализаторы на основе комплексов II получаемые при 600 °С с Co – Ni активными центрами проявляют наибольшую активность в реакции электровосстановления кислорода. Наличие двух металлов предполагает образование оксидных структур типа NiCo_2O_4 или нестехиометрических оксидов, закрепленных на поверхности носителя. Введение в состав катализаторов атомов хрома значительно ухудшает их каталитические характеристики в реакции восстановления кислорода также как и в случае с комплексами I.

На основе электрохимических исследований катализаторов полученных из комплексов III установлено, что для гомобиядерных комплексов наиболее высокие характеристики имеют катализаторы полученные с Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Gmdta^{4-} при оптимальной температуре пиролиза 600 °С. Электрокатализаторы, полученные на основе хрома и никеля, имеют меньшую активность, а после повышения температуры обработки более 400 °С она становится еще меньше. Каталитическая активность, полученных при пиролизе гомобиядерных с Gmdta^{4-} комплексов и 3d-металлов, в зависимости от центрального атома исходного комплекса уменьшается в ряду: $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr}$.

Синтезированы электрокатализаторы восстановления кислорода на основе активированного угля СИТ-1, промотированного продуктами пиролиза гетерометаллических оксалатных комплексов IV при температуре 600 °С. При этой температуре происходит образование оксидов Mn^{2+} и Co^{3+} , и формирование на поверхности углеродного материала активных центров, близких по составу к шпинели MnCo_2O_4 , что приводит к увеличению активности электрокатализатора восстановления кислорода. Для Cu-Mn комплекса полученного при 600 °С образуются продукты термолиза близкие по составу к шпинели CuMn_2O_4 , которые закрепляются на поверхности углерода и образуют каталитически активные центры. Увеличение температуры выше 700 °С приводит к падению активности катализатора, что связано с образованием Cu_2O и разрушением активных центров.

Для электрокатализаторов синтезированных на основе комплексов V

показано, что наиболее активным является катализатор на основе Cu-Zn комплекса с этилендиамином и ацетатом на углеродной подложке СИТ-1, термообработанного при температуре 600°C. Присутствие в составе катализаторов атомов серы ухудшает их каталитические свойства в реакции восстановления кислорода.

Активные катализаторы электровосстановления кислорода на основе комплексов VI получают при 500 – 700 °C. Электрокаталитические конструкции, синтезированные из гетерополиядерного комплекса меди и цинка, более электроактивные, по сравнению с другими комплексами, а активными центрами в таких катализаторах являются продукты пиролиза комплексов, содержащие металл и азот, связанные с поверхностными атомами углерода.

Таким образом пиролизованные при температурах 500 – 700 °C кислородсодержащие комплексы 3d-металлов, образуют на поверхности углеродного носителя активные центры в виде простых оксидов, нестехиометрических оксидов или оксидов стехиометрически отвечающие составу шпинелей.

Аминоэтилатные и аминокетатные комплексы отличаются между собой структурно. Центральные атомы в аминоэтилатных комплексах связаны между собой мостиковыми кислородными связями. Аминокетатные комплексы, например, с гексаметилендиаминтетраацетатом ($Gmdta^{4-}$) имеют длинную углеводородную цепочку состоящей из 6 метильных групп, в котором центральные атомы находятся на большом расстоянии друг от друга. На основании исследований установлено, что в результате пиролиза структура комплексов способствует, в первом случае с с аминоэтилатными комплексами, образованию активных центров стехиометрически соответствующих шпинелям, а во втором с $Gmdta^{4-}$ образуются простые или нестехиометрические оксиды металлов не связанные между собой.

Кинетические углы наклонов у полученных электрокатализаторов на основе кислородсодержащих комплексов аналогичны углам наклона для активированных углей АГ-3 или СИТ-1 и лежат в пределах $b_1 = 0.04 - 0.06$ В, $b_2 = 0.09 - 0.12$ В. Можно предположить, что для данных величин наклонов электровосстановление кислорода протекает по одноэлектронному механизму с замедленным присоединением первого электрона через образование пероксида водорода, что характерно для активированных углей [15].

Наличие в составе катализаторов атомов хрома или серы ухудшает их каталитические характеристики в реакции восстановления кислорода.

Полученные данные могут быть использованы для синтеза нанострукту-

рированных электрокатализаторов для ХИТ с воздушным или кислородным электродом, ТЭ и различных сенсоров.

Список литературы: 1. Кублановский В.С., Пирский Ю.К., Степаненко О.Н. и др. Электрокатализаторы на основе биметаллических комплексов кобальта с триэталимином и d-металлами в реакции восстановления молекулярного кислорода. // Вопросы химии и хим. технол. – 1999. – № 1. – С. 206 – 208. 2. Гринберг В.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М. и др. Наноструктурные катодные катализаторы для прямого метанольного топливного элемента // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 1. – С. 72 – 76. 3. Кублановский В.С., Пирский Ю.К. Триэтаноламиновые комплексы кобальта (III) с d-металлами как электрокатализаторы восстановления кислорода. // Журн. прикл. хим. РАН. – 2001. – Т. 74, № 7. – С. 1041 – 1044. 4. Электрокатализ и электрокаталитические процессы: Сб. науч. труд. – К.: Наукова думка, 1986. – С.152. 5. Пирский Ю.К., Левчук Я.Н., Кублановский В.С. и др. Электрокатализаторы восстановления кислорода на основе полиядерных аминокетилатных комплексов 3-d металлов. // Укр. Хим. Журн. – 2003. – Т. 69, № 3. – С. 77 – 80. 6. Пирский Ю.К., Потаскалов В.А., Кублановский В.С. и др. Катализаторы электровосстановления молекулярного кислорода на основе биметаллических диэтаноламиновых комплексов кобальта(III) и никеля(II). // Укр. Хим. Журн. – 2006. – Т 72, № 11 – С. 25 – 29. 7. Pirskey Yu.K., Kublanovsky V.S., Berezovska A.V. et al. Oxygen reduction electrocatalysts based on polynuclear aminoethylate complexes of 3d metals. // The 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Edinburgh, UK – 27th August to 1st September 2006. S 10. – P. 60. 8. Пирский Ю.К., Березовская А.В., Кублановский В.С. и др. Катализаторы электровосстановления молекулярного кислорода на основе гетеробиметаллических моноэтаноламиновых комплексов кобальта (III) и никеля (II). // Вопросы химии и хим. технол. – 2007. – № 1. – С. 141 – 146. 9. Рейтер Л.Г., Пирский Ю.К., Кублановский В.С. и др. Гетерометалічні етилендіамін-діетаноламінові комплекси та їх електрокаталітичні властивості. // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2004. – № 5. – С. 120 – 126. 10. Кублановский В.С., Пирский Ю.К., Березовская А.В. Модифицированные углеродные сорбенты как электрокатализаторы восстановления кислорода. // Международная научная конференция "Мембранные и сорбционные процессы и технологии. Киев, 5 – 7 марта. – 2007. – С. 65. 11. Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Березовская А.В. и др. Двойные комплексы: оксалаты марганца (II) и аминные комплексы Cu(II) и Co(III) как прекурсоры получения электрокатализаторов восстановления кислорода. // XXIII Межд. Чугаевская конф. по координационной химии. Одесса, 4 – 7 сент. – 2007. – Одесса. – 2007. – С. 570. 12. Рудченко А.В., Пирский Ю.К., Нестерова О.В., и др. Гетерополиядерные комплексы меди и цинка с этилендиамином как прекурсоры получения электрокатализаторов восстановления кислорода // Укр. Хим. Журн. – 2004. – Т. 70, № 9 – 10. – С. 61 – 63. 13. Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Шевченко Д.В. и др. // Электровосстановление кислорода на катализаторах – продуктах пиролиза гетеробиметаллических комплексов цинка(II). // Журн. прикл. химии РАН. – 2006. – Т. 79, № 12. – С. 1988 – 1992. 14. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С. и др. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах // Электрохимия. – 1979. – Т 15, № 4. – С 527 – 532 15. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. – М.: Наука, 1984. – 253 с.

Надійшла до редколегії 16.04.08